

# Termodinámica química

**1.-Calcula a variación de enerxía interna dun sistema que absorbeu unha cantidade de calor de 4000 J e realiza un traballo de 5000 J sobre o seu entorno**

$$\Delta U = Q + W = 4000J + (-5000J) = -1000J$$

O sistema diminuíu a súa enerxía interna en 1000 J

**2.-Un gas que ocupa un volume de 2,1 L, expándese a temperatura constante ata ocupar un volume V=3,5 L. Calcula o traballo realizado polo gas cando se expande contra unha presión externa de 1,2 atm**

$$W = -p\Delta V = -1,2\text{atm} \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}}{1\text{atm}} \cdot (3,5 - 2,1)\text{L} \frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} = -170,24J$$

**3.-Determina a variación de entalpía dun sistema que en certo proceso diminuíu en 100kJ a súa enerxía interna e desenvolveu un traballo de expansión de 10kJ con presión constante.**

$$\Delta H = \Delta U - W = -100kJ - (-10kJ) = -90kJ$$

**4.-Cos datos do exercicio anterior calcula a calor cedida con presión constante e a calor que cedería se o proceso se producise con volume constante.**

$$\text{Sendo } P=\text{cte} \quad Q_p = \Delta H = -90kJ$$

$$\text{Sendo } V=\text{cte} \quad Q_v = \Delta U = -100kJ$$

**5.-Certa reacción química ten lugar mediante absorción de 4,05kJ con presión constante de 1 atm e con desprendemento de gases que producen un aumento de volume de 3 L. Determina o cambio de entalpía durante a reacción, o traballo de expansión desenvolvido e a variación da enerxía interna**

$$\Delta H = Q_p = 4050J$$

$$W = -p\Delta V = -1\text{atm} \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}}{1\text{atm}} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 = -303,9J$$

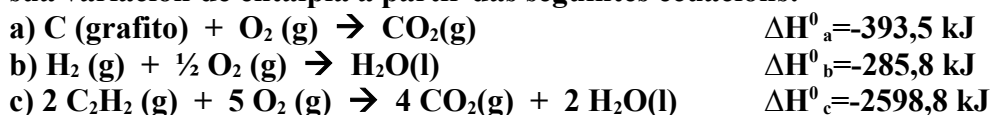
$$\Delta U = \Delta H + W = 4050J - 303,9J = 3746,1J$$

6.-Calcula cantos gramos de propano se deben queimar para producir 700 kJ segundo a reacción:

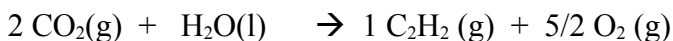
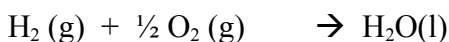
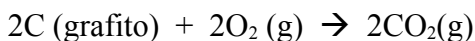


$$700 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8}{2\,220 \text{ kJ}} \cdot \frac{44,09 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8} = 13,90 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_8$$

7.-A reacción de síntese do acetileno  $\text{C}_2\text{H}_2$  é :  $2 \text{C}(\text{grafito}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ . Calcula a súa variación de entalpía a partir das seguintes ecuacións:



A combinación lineal para obter a ecuación de síntese é:  $2a + b - \frac{1}{2}c$



8.-A reacción de oxidación catalítica do amoníaco é o punto de partida para a obtención industrial do ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , segundo a reacción  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{NO}(\text{g})$ . Calcula a entalpía estándar desa reacción empregando os seguintes datos de entalpías estándar de formación.

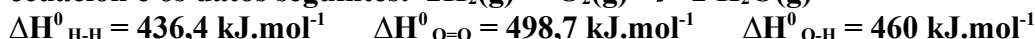


$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{productos}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = 6 \Delta H^0_{\text{f}}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + 4 \Delta H^0_{\text{f}}[\text{NO}(\text{g})] - 4 \Delta H^0_{\text{f}}[\text{NH}_3(\text{g})] = -1\,168 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = -1\,168 \text{ kJ}$$

9.-Calcula a entalpía estándar para a reacción de combustión do gas hidróxeno, segundo a ecuación e os datos seguintes:  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$



$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = 2 \cdot \Delta H^0_{\text{H-H}} + \Delta H^0_{\text{O=O}} - 4 \cdot \Delta H^0_{\text{O-H}}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = -468,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**10.- Calcula a que temperatura será espontánea a reacción de descomposición do trioxocarbonato(IV) de calcio, segundo a reacción  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  sabendo que para esta reacción,  $\Delta H^0 = 177,8 \text{ kJ}$  e  $\Delta S^0 = 160,5 \text{ J.K}^{-1}$ .**

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

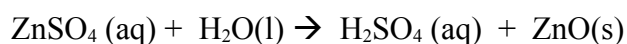
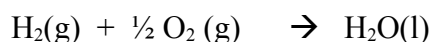
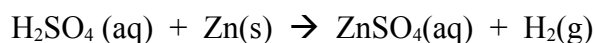
$$\Delta G^0 = 177\,800 \text{ J} - 160,5 T < 0 \text{ é o criterio de espontaneidade}$$

$$\text{A reacción será espontánea para } 1\,107,8 \text{ K} < T$$

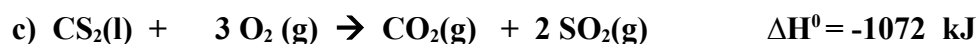
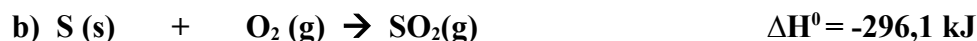
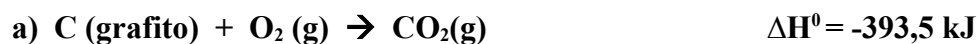
**11.-Calcula a entalpía estándar da oxidación do cinc  $\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s})$  Sabendo que:**



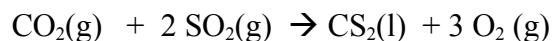
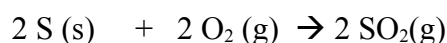
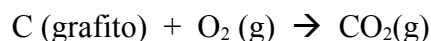
A reacción de oxidación do cinc pode obterse co algoritmo  $a + \frac{1}{2} b - c$



**12.-Calcula a entalpía estándar da reacción de síntese do disulfuro de carbono,  $\text{CS}_2(\text{l})$  a partir de C(grafito) e xofre, sabendo que:**



A reacción de síntese pedida pode obterse co algoritmo  $a + 2b - c$



**13.-Calcula a entalpía estándar de formación do acetileno  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  sabendo que a combustión dun mol, en condicións estándar produce 1 299,4 kJ segundo a reacción:**  
 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}).$  **Datos:**

$$\Delta H^0_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}. \quad \Delta H^0_f[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}. \quad \Delta H^0_f[\text{O}_2(\text{g})] = 0.$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{productos}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H^0_{\text{combustión}} = 2 \Delta H^0_f[\text{CO}_2(\text{g})] + \Delta H^0_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta H^0_f[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})]$$

$$\Delta H^0_f[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = 2 \Delta H^0_f[\text{CO}_2(\text{g})] + \Delta H^0_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta H^0_{\text{combustión}}$$

$$\Delta H^0_f[\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = 226,6 \text{ kJ}$$

**14.-Un gas contido nun cilindro comprímese mediante un traballo de 460J. Se durante o proceso hai unha cesión de calor de 120J, calcula a variación de enerxía interna que ten lugar.**

$$W = 460 \text{ J} \quad Q = -120 \text{ J}$$

$$\text{Segundo o primeiro principio: } \Delta U = \Delta Q + \Delta W = -120 \text{ J} + 460 \text{ J} = 340 \text{ J.}$$

Logo a súa enerxía interna aumentou.

**15.-Nos procesos termodinámicos que se levan a cabo con líquidos e sólidos, pódese dicir que  $\Delta U$  e  $\Delta H$  son practicamente iguais. Explica por que.**

Os líquidos e sólidos case non experimentan variación de volume, polo que o traballo, cando non hai cambio de estado, é desprezable; logo:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \text{ como } \Delta V = 0 \quad \Delta H = \Delta U$$

**16.-A volume constante e 25°C, un mol de nitróxeno reacciona co hidróxeno segundo a reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ . A calor producida é de 41 kJ. Calcula o valor da calor de combustión molar se esta reacción ocorre á mesma temperatura e coa presión constante de 1 atm**

$$Q_v = \Delta U = -41 \text{ kJ}$$

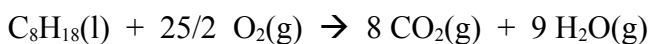
Calculamos a calor a presión constante:  $Q_p = \Delta H$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \text{ e aplicando a ecuación de estado: } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = -41 \text{ kJ} + (2 - 4) \text{ mol} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -46 \text{ kJ}$$

A calor de combustión molar para un mol de  $\text{N}_2$ :  $Q_p = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**17.-Considerando a gasolina como octano puro  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , calcula a calor producida cando se queima totalmente 1 L de gasolina en condicións estándar. Densidade da gasolina 800  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , calor de combustión do octano  $-5471 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**



$$\Delta H^\circ_c [\text{C}_8\text{H}_{18}] = -5471 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Segundo a densidade, a masa de 1 L de gasolina é 800 g

$$800 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{5471 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

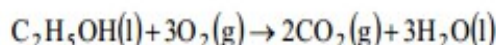
**18.-Calcula la entalpía de formación estándar de etanol sabiendo que su entalpía de combustión es  $-327\text{kcal/mol}$ . Realiza un esquema entálpico.**

**Datos:**  $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O(l)}] = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  .  $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -394,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Solución.**

La entalpía de formación del etanol se puede calcular a partir de su entalpía de combustión, conocidas las entalpías de formación de los demás compuestos que intervienen en la reacción de combustión.

Reacción de combustión del etanol:



Aplicando la ley de Hess para el cálculo de la entalpía de la reacción de combustión:

$$\Delta H_C = \sum v_i \cdot \Delta H_f^\circ (\text{Productos}) - \sum v_i \cdot \Delta H_f^\circ (\text{Reactivos})$$

$$\Delta H_C^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O(l)}) - \left( \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}) + 3 \cdot \underbrace{\Delta H_f^\circ (\text{O}_2(\text{g}))}_0 \right)$$

*"Por convenio, la entalpía de formación de los elementos en su estado natural es cero"*

El único valor que se desconoce de la igualdad anterior es la entalpía de formación del etanol que se despeja.

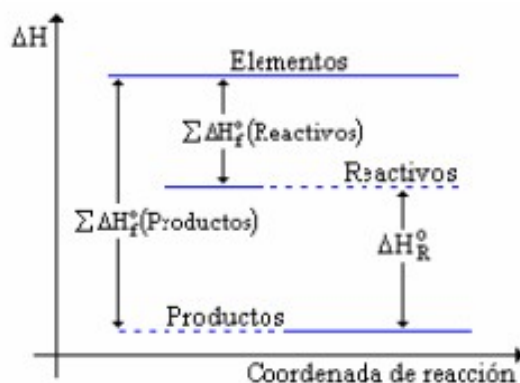
$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta H_C^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)})$$

Sustituyendo por los datos y despejando la entalpía de formación del acetileno:

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot (-394,4 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (-285,2 \text{ kJ/mol}) - (-327 \text{ kcal/mol} \cdot 4,18 \text{ kJ/kcal}) = -277,5 \text{ kJ/mol}$$

Reacción **exotérmica**.

Esquema:



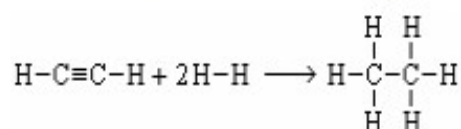
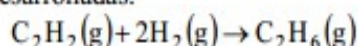
**19.-Utilizando los valores de las entalpías de enlace, determina el valor de la entalpía estándar de hidrogenación de acetileno con formación de etano.**  $\Delta H^0_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta H^0_{\text{C=C}} = 611 \text{ kJ.mol}^{-1}$        $\Delta H^0_{\text{C-H}} = 415 \text{ kJ.mol}^{-1}$        $\Delta H^0_{\text{C-C}} = 347 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $\Delta H^0_{\text{C}\equiv\text{C}} = 830 \text{ kJ.mol}^{-1}$        $\Delta H^0_{\text{O-H}} = 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Solución.**

En las reacciones químicas se producen ruptura de enlaces seguida de formación de nuevos enlaces, la entalpía de reacción será igual a la suma de las energías de los enlaces rotos menos la suma de las energías de los enlaces formados.

$$\Delta H_R = \sum(\text{Energía de enlaces rotos}) - \sum(\text{Energía de enlaces formados})$$

Para poder establecer bien el número y tipo de enlaces rotos y formados se recomienda escribir las reacciones ajustadas y las moléculas desarrolladas.



$$\Delta H_R = 2\Delta H_E(\text{C-H}) + \Delta H_E(\text{C}\equiv\text{C}) + 2\Delta H_E(\text{H-H}) - (\Delta H_E(\text{C-C}) + 6\Delta H_E(\text{C-H}))$$

Sustituyendo por los datos:

$$\Delta H_R = 2 \cdot 415 + 830 + 2 \cdot 436 - (347 + 6 \cdot 415) = -305 \text{ kJ/mol}$$

**Reacción exotérmica**

**20.-Para la reacción estándar  $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$  sábese que  $\Delta H^0 = 32,9 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^0 = 226,5 \text{ J/K}$ . Calcula a partir de qué temperatura la reacción es espontánea**

Calculamos a qué temperatura se cumple que  $\Delta G_0 = 0$ :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = 0 \quad 32,9 \cdot 10^3 \text{ J} - T \cdot 226,5 \text{ J.K}^{-1} = 0 \quad T = 145 \text{ K.}$$

A esta temperatura la reacción estará en equilibrio. Para  $T > 145 \text{ K}$ , el término entrópico será mayor (en valor absoluto) que el término entálpico, e por tanto,  $\Delta G_0 < 0$  y la reacción será espontánea.

**21.-En qué reacciones a calor de reacción con volumen constante es igual al calor de reacción con presión constante**

Nas que interviene sólidos o líquidos

También aquellas nas que habiendo gases resulte  $\Delta n = 0$

**22.-Quéimanse 2,4 gramos de benceno a volumen constante e a 25 °C, desprendéndose 98,4 kJ segundo a reacción:  $C_6H_6 (liq) + 15/2 O_2 (g) \rightarrow 6 CO_2 (g) + 3 H_2O (liq)$**

**Calcula a calor de combustión molar do benceno a presión constante á mesma temperatura**  
**Solución: -3201,7 kJ/mol**

Calculo a calor desprendida ao queimar 1 mol de benceno.

$$Q_V = \Delta U = \frac{78 \text{ g } C_6H_6}{1 \text{ mol } C_6H_6} \cdot \frac{98,4 \text{ kJ}}{2,4 \text{ g } C_6H_6} = 3198 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta H = -3198 \text{ kJ.mol}^{-1} + (6 - 7,5) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -3201,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**23.-Calcula a entalpía estándar de formación da sacarosa sabendo que a combustión dun mol desta, en condiciones estándar, produce 5 654 kJ segundo a ecuación:**

**$C_{12}H_{22}O_{11} (s) + 12 O_2 (g) \rightarrow 12 CO_2 (g) + 11 H_2O (g)$  Representa o diagrama de entalpía. Datos:  $\Delta H^0_f [H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  .  $\Delta H^0_f [CO_2(g)] = -394,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .**

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{productos}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H^0_{\text{combustión}} = 12 \Delta H^0_f [CO_2 (g)] + 11 \Delta H^0_f [H_2O(l)] - \Delta H^0_f [C_{12}H_{22}O_{11}(s)]$$

$$\Delta H^0_f [C_{12}H_{22}O_{11}(s)] = 12 \Delta H^0_f [CO_2 (g)] + 11 \Delta H^0_f [H_2O(l)] - \Delta H^0_{\text{combustión}}$$

$$\Delta H^0_f [C_{12}H_{22}O_{11}(s)] = (-4732,8 \text{ kJ}) + (-3143,8 \text{ kJ}) - (-5654 \text{ kJ}) = -2222,6 \text{ kJ}$$

**24.-Utilizando os valores das entalpías de enlace, determina o valor da entalpía estándar de cada unha da reacción:  $H_2 (g) + Cl_2 (g) \rightarrow 2HCl (g)$**

$$\Delta H^0_{H-H} = 436,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H^0_{Cl-Cl} = 242,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H^0_{Cl-H} = 431,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{enlaces rotos}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = \Delta H^0_{Cl-Cl} + \Delta H^0_{H-H} - 2 \cdot \Delta H^0_{H-Cl} = -184,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_{\text{reacción}} = -468,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**25-Predí se en cada unha das seguintes reaccións hai aumento ou diminución de entropía:**

- a)  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
- b)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
- c)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$

- a) Pasa de ións en disolución a sólido. Aumenta a orde, diminúe o caos, diminúe a entropía
- b) Pasa de 1 mol de sólido a 2 de gas. Aumenta o caos, aumenta a entropía
- c) Pasa de 2 mol de gas a 2 mol de gas. Non hai cambios na entropía

**26.-Indique de forma razoada baixo que condicións poderían ser espontáneos os procesos cuxas variacións correspondentes aos seus termos entálpicos e entrópicos son as seguintes:**

- a)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$ .
- b)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S < 0$ .
- c)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$ .
- d)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$

Para ser espontánea ten que cumprirse a inecuación:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 < 0$

a)  $|\Delta H^0| < T |\Delta S^0| \quad \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} < T$  ;

b)  $|\Delta H^0| > T |\Delta S^0| \quad \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} < T$  ;

c) nunca

d) sempre